Na_2O-TiO_2-SiO_2系ガラスの電気化学特性

Electrochemical properties of Na_2O-TiO_2-SiO_2 glasses

°本間　剛，横山 亮太，篠崎 健二，小松 高行（長岡技科大）
°Tsoyoshi Honma, Ryota Yokoyama, Kenji Shinozaki, Takayuki Komatsu (Nagaoka Univ. Tech.)
E-mail: honma@mst.nagaokaut.ac.jp

現在、リチウムイオン電池の負極材料には、黒鉛等の炭素が用いられており、より高容量･高特性な代替材料の開発が必要とされている。一方、元素戦略上優位な、ナトリウムイオン電池においては、黒鉛は不活性で、ハードカーボンの負極としての機能性が報告されている。また $Na_2Ti_3O_7$ などのチタン酸系負極も有望であると考えられている。当研究グループではガラスおよび結晶化ガラスによるナトリウムイオン電池材料を提案しており、本研究では Na_2O-TiO_2-SiO_2 系ガラスにおけるナトリウムイオン電池用負極活物質としての機能性について評価を行ったので報告する。

$(25\text{-}x)Na_2O\text{-}(50+x)TiO_2\text{-}25SiO_2$ (mol%)をガラス組成とし、原料粉末である Na_2CO_3, TiO_2, SiO_2 を秤量・混合後、白金坩堝に移し、1200℃～1400℃に加熱した電気炉で約 30 分溶融した。作製した組成は $x = 0, 5, 10$ である。融液を鉄板に流し出し、プレス急冷を行うことでガラス試料を得た。作製した急冷固化物を示差熱分析、粉末 XRD で物性調査を行った後、ダンシングミル、湿式ボールミルを用いて粉砕した試料を負極活物質とし、Cu 箔に塗布して電極作製を行った。これをサイクル回数、レート別でそれぞれ充放電試験を行った。

$x = 0$ の試料では透明なバルク体を得た。さらに TiO_2 含有量を増した試料では一部失透が確認された。析出した結晶相について、$x = 5$ では TiO_2, $Na_2Ti_9O_{19}$, $Na_2T_6O_{13}$, $x = 10$ 試料では TiO_2, $Na_{0.23}TiO_2$, $Na_2Ti_9O_{19}$ の析出を確認した。

全ての急冷試料においてガラス転移点を確認していることから、$x = 5, 10$ 試料は結晶-ガラス複合体として得られていると考えられる。ナトリウム金属を負極にして充放電試験を行ったところいずれの試料においてもナトリウムイオンの脱挿入可能であることを確認した。Fig.1 に $x = 5$ 試料の充放電曲線を示す。初回、2 サイクル目の充電容量はそれぞれ 270, 150 $mAhg^{-1}$ を示した。10 サイクル目でも 121 $mAhg^{-1}$ と最も高容量、高サイクル特性を示した。より高い電流密度においても高い維持率で充放電可能であることを確認した。析出した結晶相に加えてガラス相においても負極として活性であると考えられる。

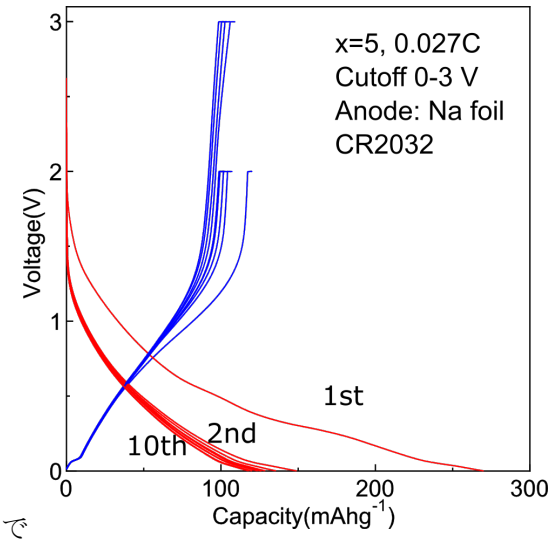

Fig.1 Charge and Discharge profile of $20Na_2O$-$55TiO_2$-$25SiO_2$ glass-ceramic anode.

© 2016年 応用物理学会